

CLIPPEDIMAGE= JP355062661A

PAT-NO: JP355062661A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55062661 A

TITLE: CORROSION PREVENTING METHOD FOR ALUMINUM ELECTRODE

PUBN-DATE: May 12, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIRAI, TOSHIRO

YAMAKI, JUNICHI

YAMAJI, AKIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

N/A

APPL-NO: JP53135778

APPL-DATE: November 6, 1978

INT-CL (IPC): H01M004/06

US-CL-CURRENT: 429/347

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent self-corrosion of aluminum negative electrode by adding polyelectrolyte having quaternary ammonium salt into alkaline electrolyte.

CONSTITUTION: Polyelectrolyte having quaternary ammonium salt is added into the

electrolyte of a cell employing Al in negative pole, Pt, C, Ni in positive pole while KOH, NaOH as electrolyte. Water solution of poly-4(or 2)-vinyl pyridine its salt, N-trialkyl amino-methyl polystyrene, etc. is employed as said polyelectrolyte.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—62661

⑤Int. Cl.³
H 01 M 4/06

識別記号

庁内整理番号
 6821—5H

④公開 昭和55年(1980)5月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 3 頁)

⑤④アルミニウム電極の腐食防止法

②特 願 昭53-135778

願 昭53(1978)11月 6 日

⑦2発 明 者 平井敏郎

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

⑦2 発 明 者 山木準一

⑦發明者 山路昭彦

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

⑦出 願 人 日本電信電話公社

⑦④代理人 弁理士 中本宏

冊 第 三 第 三 第 三

1. 発明の名称 アルミニウム電極の腐食防止法

2 特許請求の範囲

アルミニウムを負極とする電池において第四級アンモニウム基を有する高分子電解質をアルカリ性電解質に添加することと特徴とするアルミニウム電極の腐食防止法。

3 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウムを負極として用いた電解質としてアルカリ性物質の水溶液を用いた電池においてアルミニウム電極の自己腐食を防止する方法に関する。

従来よりアルミニウムを負極活性物質として、 NaCl 、 AlCl_3 、 MnCl_2 その他の中性塩化物の水溶液或いは NaOH 、 KOH その他のアルカリ性物質の水溶液を電解質として用いた電池を構成する試みがなされてきた。しかし前者の中性電解液ではアルミニウム電極上の酸化被膜が不溶で無負荷時の自己腐食が少ない反面、作動時には取得電圧が低く電流効率も悪い。一方後者のアルカ

(1)

リ性電解液では取得電圧、電流効率が低い代わりに無負荷時のアルミニウム電極の自己腐食が極めて大きい。そのため自己腐食の問題はアルミニウムを食糧活性物質として用いる高エネルギー密度電池の実用化に大きな障害となつている。これを解決するために電解質に添加される腐食抑制剤として Na_2ZnO_3 、その他を用いた試みが行われているがいずれもその目的には十分でない。

本発明は前記欠点を解決するためになされたものでその目的はアルミニウムを負極とし、電解質としてアルカリ性物質の水溶液を用いた電池におけるアルミニウム電極の自己腐食を有効に防止する方法を提供することである。

本発明の前記目的を達成するアルミニウム電極の腐食防止法は第四級アンモニウム基を有する高分子電解質をアルカリ性電解質に添加することを特徴とする。

本発明におけるアルミニウムを負極とする電池は、正極活物質として白金、炭素又はニッケル等を使用し、電解質として KOH、NaOH 等のア

(2)

ルカリ性電解質を使用して構成されるが、アルカリ性電解質に第四級アンモニウム基を有する高分子電解質を添加することにより自己腐食の電位及び電流密度が無添加の場合に比して低く、自己腐食が防止できることが認められた。

本発明において使用される第四級アンモニウム基を有する高分子電解質とは、第四級アンモニウム基をその主鎖又は側鎖に含む重合体であつて、その代表的な例としてポリ-4（又は2）-ビニルピリジン及びその塩、N-トリアルキルアミノメチルポリスチレン、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、インネンポリマー、ポリジアルキルジアルリルアンモニウム塩並びにジアルキルジアルリルアンモニウム塩- SO_2 共重合体等が挙げられる。これら高分子電解質は適当な濃度例えば1~10Mのアルカリ性電解質の水溶液に、その水溶液として添加される。そしてこの電解質には自己腐食抑制の効果を増すために $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 ZnO その他を更に添加してもよい。

(3)

の結果を下記の表に示す。

実施例 2

実施例 1 の電解質に更に ZnO を飽和させ電解質とした以外は実施例 1 と同様にして電池を構成した。

添付図面は実施例 2 のアマルガム化したアルミニウムを電極として用い、対極に白金、参照電極に飽和カロメル電極 (SCE) を用い測定した電位-電流曲線 (分極曲線) である。図の横軸は電流密度、縦軸は SCE に対するアルミニウムの電位である。図に示すように高電流密度でも電位は卑で、安定である。測定から求めた自己腐食の電位は -1.5 V、電流密度は 0.067 mA/cm² であり、自己腐食は極めて少ない。

実施例 3

1 M KOH 10.0 ml にポリジアルリルジメチルアンモニウムクロライド (三洋化成社製 261-LVP) の 3.0 重量% 水溶液 2.0 g を添加し電解質とした以外は実施例 1 と同様にして電池を構成した。

(5)

特開 昭55-62661(2)

前記本発明における電解質によるアルミニウム電極の自己腐食防止効果は負極としてアルミニウムを使用する場合のみならず、アルミニウムの表面をアマルガム化した負極又は Zn 、 Sn 等を 0.1% 以下含有するアルミニウム合金を負極とした場合にも要される。

次に本発明を実施例について説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。又以下の実施例において測定はいずれも 25.0℃ で行なつた。

実施例 1

1 M KOH 10.0 ml にポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (丸正産業社製 ECR-34) の 3.0 重量% 水溶液 2.0 g を添加し電解液とした。電極面積が 2 cm² のアルミニウム (99.99%) 及びアマルガム化したアルミニウムを負極とし、白金を正極として 2 種の電池を作成した。

この 2 種の電池について自己腐食電位 (E_{corr}) 及び自己腐食電流密度 (i_{corr}) を測定した。こ

(4)

実施例 4

1 M KOH 10.0 ml にポリジアルリルジメチルアンモニウムクロライド (三洋化成社製 261-LVP) の 3.0 重量% 水溶液 2.0 g を添加し、これに更に ZnO を飽和させ電解質として使用した以外は実施例 1 と同様にして電池を構成した。

実施例 5

5 M KOH 10.0 ml にポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (丸正産業社製 ECR-34) の 3.0 重量% 水溶液 2.0 g を添加し電解質として使用した以外は実施例 1 と同様にして電池を構成した。

実施例 6

5 M KOH 10.0 ml にポリジアルリルジメチルアンモニウムクロライド (三洋化成社製 261-LVP) の 3.0 重量% 水溶液 2.0 g を添加し電解質として使用した以外は実施例 1 と同様にして電池を構成した。

参考例

1 M 及び 5 M KOH を電解質とした以外は実施

(6)

例1と同様に電池を構成した。

実施例2～6及び参考例について実施例1と同様に純アルミニウム及びアマルガム化アルミニウムの自己腐食電位及び自己腐食電流密度を求めた結果を併せて下表に示す。いずれの実施例においてもその結果は無添加の参考例に比べ高電流密度において電位は卓でかつ安定しており、自己腐食は少なくなっている。

表

実施例(電解液)	純 Al		アマルガム化 Al	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [mA/cm ²]	E_{corr} [V]	i_{corr} [mA/cm ²]
1N KOH(無添加)	1.9	7.8	1.71	0.47
実施例 1	2.0	2.2	1.84	0.5
実施例 2	1.59	4.0	1.5	0.067
実施例 3	2.05	2.5	1.63	0.09
実施例 4	1.61	4.6	1.55	0.051
5N KOH(無添加)	1.97	19.7	1.73	0.4
実施例 5	2.06	14.5	1.76	0.12
実施例 6	2.06	8.5	1.56	0.07

(7)

以上の説明から明らかなように本発明によればアルミニウムを負極として用いる場合の最大の問題点である自己腐食を抑制できるのでアルミニウムを負極とした電池の実用性を高め得るという利点がある。

4. 図面の簡単な説明

添付図面は本発明の実施例2におけるアマルガム化したアルミニウムの分極曲線を示す図であり、グラフAはカソード分極曲線、グラフBはアノード分極曲線を示す。

特許出願人 日本電信電話公社
代理人 中 本 安

(8)

